

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

POWERED BY **Dialog****Non-precious metal especially zinc dissolution - in contact with cobalt or nickel to increase dissolution rate****Patent Assignee:** SURTEC PROD & SYSTEME OBERFLAECHEBEHAND**Inventors:** JANSSEN R**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19711717	A1	19971030	DE 1011717	A	19970320	199749	B
CH 691777	A5	20011015	CH 97676	A	19970320	200169	

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 96U2005315 U ( 19960321)**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19711717	A1		4	C01G-001/00	
CH 691777	A5			C23F-001/32	

**Abstract:**

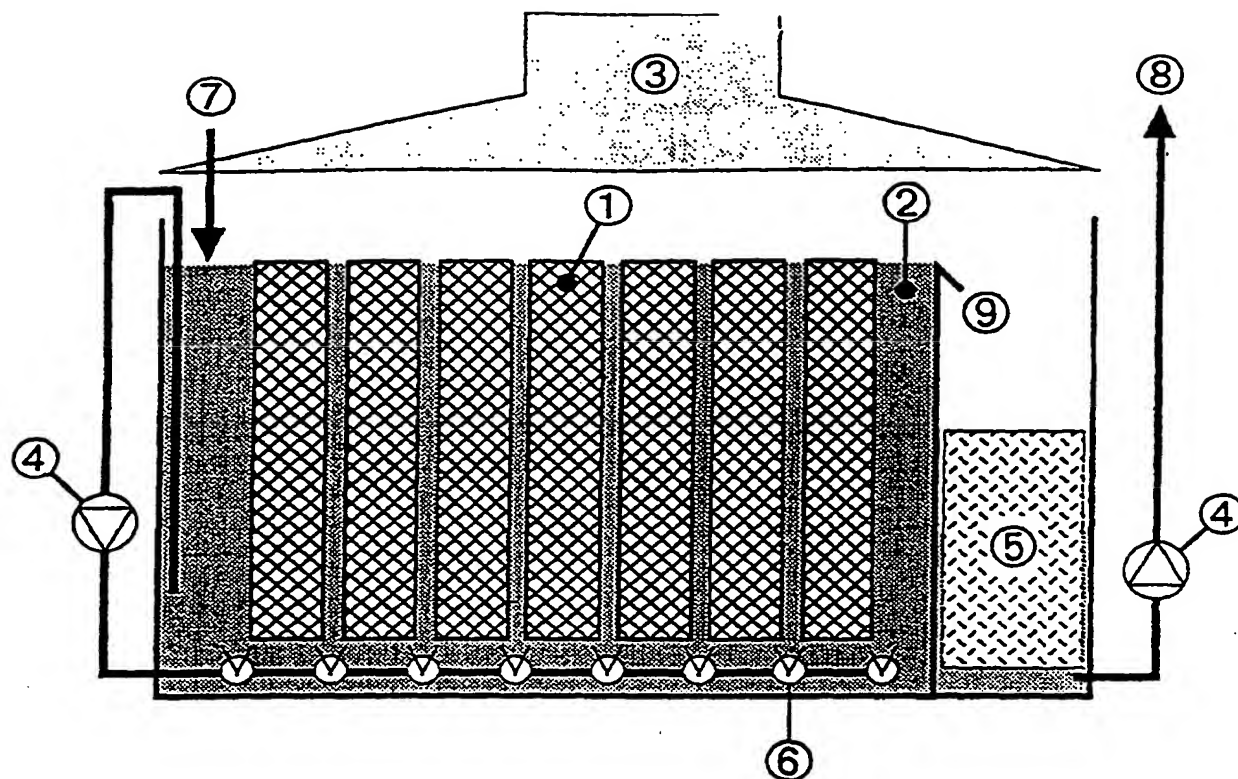
DE 19711717 A

In a non-precious metal (especially zinc) dissolution apparatus, the metal is brought into electrically conductive contact with one or more materials selected from Co, Ni, their alloys and compounds (preferably oxides and/or mixed oxides), preferably by loading the metal into a basket made of or coated with the material. Preferably, the basket is a nickel-coated steel basket and the non-precious metal is zinc. Also claimed is a non-precious metal (especially zinc) dissolution process using the above apparatus.

USE - E.g. for forming a zinc solution for zinc electroplating operations.

~~ADVANTAGE - Rapid metal dissolution is achieved using a relatively small and inexpensive apparatus.~~

Dwg. 1/2



Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11551613



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 11 717 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 01 G 1/00**  
C 22 B 7/00  
C 25 D 21/00  
C 25 D 21/14

②1 Aktenzeichen: 197 11 717.1  
②2 Anmeldetag: 20. 3. 97  
④3 Offenlegungstag: 30. 10. 97

DE 197 11 717 A 1

⑥6 Innere Priorität:  
296 05 315.5 21.03.96

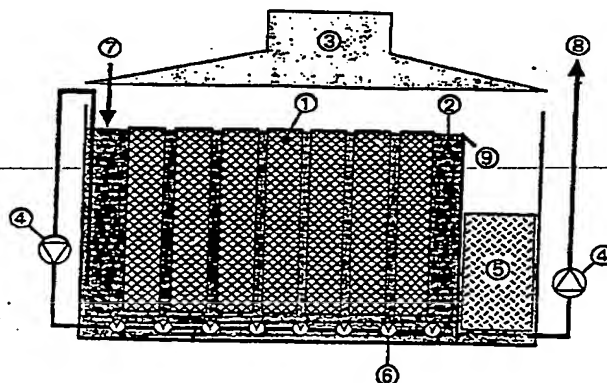
⑦1 Anmelder:  
SurTec Produkte und Systeme für die  
Oberflächenbehandlung GmbH, 65468 Trebur, DE

⑦4 Vertreter:  
Kuhnen, Wacker & Partner, Patent- und  
Rechtsanwälte, 85354 Freising

⑦2 Erfinder:  
Janssen, Rolf, Dr., 55276 Oppenheim, DE

⑤4 **Vorrichtung und Verfahren zum Auflösen von unedlen Metallen**

⑤7 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Auflösen von unedlen Metallen. Dabei wird das unedle Metall mit Nickel- und/oder Cobaltmaterialien in elektrisch leitenden Kontakt gebracht, wodurch eine rasche und kostengünstige Auflösung des unedlen Metalls erreicht werden kann.



DE 197 11 717 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Auflösen von unedlen Metallen.

In der galvanischen Industrie ist es oft notwendig, unedle Metalle für eine spätere Beschichtung, beispielsweise eine Verzinkung, in Lösung zu bringen.

Nach dem Stand der Technik wird dies beispielsweise erreicht, indem das unedle Metall in Stahlkörbe gefüllt wird, die dann in eine wäßrige Lösung eingetaucht werden, in welcher sich das unedle Metall außenstromlos unter Wasserstoffentwicklung auflöst.

Die Auflösung des unedlen Metalls unter diesen Bedingungen ist jedoch für die meisten Anwendungen bei weitem zu langsam und vor allem für viele industrielle Prozesse in hohem Maße störend. So macht die langsame Auflösung beispielsweise größere Anlagen nötig, da größere Mengen des unedlen Metalles eingesetzt werden müssen, wenn eine hohe Konzentration der Metallionen erreicht werden soll, welche bei schnellerer Auflösung mit einer viel geringeren Menge erreicht werden könnte.

Zur Beschleunigung der Auflösung von Zink wird in JP Patents Abstracts of Japan 6-10200 A. C-1191, Bd. 18, Nr. 215 (1994), ein Verfahren beschrieben, worin das Zink mit den Metallen Ti und/oder Nb in Kontakt gebracht wird. Dabei läßt sich eine 1,5–1,7fach höhere Löserate als im Kontakt mit Eisen erreichen.

In JP Patents Abstracts of Japan 6-116800 A. C-1231, Bd. 18, Nr. 401 (1994), wird ein Verfahren zum Einbringen von Zinkionen in ein Galvanisierbad beschrieben, in dem Zink zur Erhöhung der Lösegeschwindigkeit in einer Reaktionskammer mit Pt, Au, Ag oder Pd in Kontakt gebracht wird.

Die DE-A-38 20 748 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Regenerierung von Zinksulfatlösungen. Dabei wird die zu regenerierende Zinksulfatlösung zur Anreicherung von Zinkionen durch eine in Kontakt mit Platin befindliche Schüttung kleinstückigen metallischen Zinks geleitet.

Die Löseraten für Zink, die sich mit den beschriebenen Verfahren erzielen lassen, sind aber entweder immer noch sehr niedrig, oder aber die Verfahren sind wegen der hohen Kosten für die verwendeten Materialien in großtechnischem Maßstab nicht wirtschaftlich.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchen eine rasche und kostengünstige Auflösung von unedlen Metallen, insbesondere von Zink, ermöglicht wird.

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und ein Verfahren mit den Merkmalen von Anspruch 5 gelöst.

Überraschend wurde gefunden, daß sich unedle Metalle rasch und kostengünstig auflösen lassen, wenn man das aufzulösende Metall mit Cobalt, Nickel, sowie Legierungen und/oder Verbindungen dieser Metalle in elektrisch leitenden Kontakt bringt. Als Legierungen können sowohl Legierungen von Cobalt und Nickel miteinander als auch Legierungen mit anderen Metallen eingesetzt werden. Geeignete Cobalt- und Nickelverbindungen sind insbesondere Oxide und Mischoxide dieser Metalle, es lassen sich aber auch Chelate wie Cobalt- oder Nickelphthalocyanin einsetzen.

Als aufzulösende unedle Metalle kommen vorzugsweise Zink, Cadmium, Zinn und Blei in Betracht.

Als Form der Vorrichtung ist eine korbformige Gestalt besonders bevorzugt. Diese hat den Vorteil, daß

das unedle Metall einfach in den Korb eingefüllt werden kann. Weiterhin kann der Korb entweder aus dem Material selbst hergestellt werden oder aber aus einem beliebigen Material gebildet sein, welches dann mit dem Material beschichtet wird. Die letztgenannte Möglichkeit wird insbesondere bevorzugt, wenn die benötigten Materialmengen und somit auch die Kosten für den Korb noch weiter vermindert werden sollen. Gleichzeitig wird durch einen Korb eine große Oberfläche erzeugt, was für die Geschwindigkeit der Auflösung ebenfalls von erheblicher Bedeutung ist. Durch Aufrauung, z. B. durch Sandstrahlen, wird die aktive Oberfläche weiter vergrößert.

Für die Verwendung in konventionellen Anlagen ist ein vorteilhafter Korb ein vernickelter Stahlkorb, besonders bevorzugt ein matt vernickelter, sandgestrahlter Stahlkorb, da er kostengünstig herzustellen ist und im Vergleich zu herkömmlichen Stahlkörben eine deutlich beschleunigte Auflösung von unedlen Metallen ermöglicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Zink als das unedle Metall in einen vernickelten Korb gefüllt, welcher dann in einen Elektrolyten, beispielsweise einen alkalischen Elektrolyten, getaucht wird.

Um gute Lösegeschwindigkeiten zu erzielen ist es zweckmäßig, eine gute Umflutung im Bad zu gewährleisten. Ferner sollten Badverunreinigungen vermieden werden, um eine Passivierung des Korbmaterials zu vermeiden.

Für die Verwendung in Lösereaktoren mit besonders hoher Raum-/zeitausbeute ist für die genannten Materialien eine andere Form (z. B. Fließ- oder Festbett aus kleinen Kugeln (beschichtet oder massiv)) vorteilhafter und daher besonders bevorzugt.

Die Vorrichtung und das Verfahren der vorliegenden Erfindung haben den Vorteil, daß die Auflösung des unedlen Metalles stark beschleunigt wird. Außerdem hat die erfindungsgemäße Vorrichtung den Vorteil, daß entsprechende Lösungsanlagen signifikant kleiner und kostengünstiger gestaltet werden können.

Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von Ausführungsbeispielen sowie anhand der Zeichnungen.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Zeichnung eines Vorlösebehälters für eine Verzinkungsanlage; und

Fig. 2 eine schematische Zeichnung der Volumenströme  $V$  zwischen Zinkbad und einem Vorlösebehälter gemäß Fig. 1. Die Konzentrationsänderungen durch die Volumenströme  $V$  sowie durch die galvanische Zinkabscheidung im Bad und die außenstromlose Zinkauflösung im Lösebehälter  $c_a$  bzw.  $c_l$  lassen sich mit dem gezeigten Differentialgleichungssystem beschreiben, das sich mit herkömmlichen Personal Computern schnell und ohne großen Aufwand numerisch lösen läßt und somit zur automatischen Steuerung der Zinkkonzentration herangezogen werden kann.

#### Beispiel 1

Ein 1000 ml Becherglas wird zu 2/3 mit alkalischem Zinkelektrolyt (20 g/l Zn und 170 g/l NaOH) gefüllt. Es wird eine grobkristalline Reinstzinkplatte (Anodenzink, Reinheit 99,995%) mit den Ausmaßen (8 cm × 5 cm × 0,8 cm) senkrecht 5 cm tief eingehängt. Parallel dazu, im Abstand von 1 cm, wird eine Stahlplatte (ST37) mit den Ausmaßen (8 cm × 5 cm × 0,2 cm) ebenfalls 5 cm tief eingehängt. Mit einem Magnetrührer wird der Elektro-

lyt mit 500 U/min gerührt. Die beiden Platten werden mittels Krokodilklemmen oberhalb des Elektrolytpe-  
gels über Kupferleitungen elektrisch kontaktiert. Die  
beiden Kupferleitungen enden jeweils im Strommeßein-  
gang eines digitalen Multimeters. Es wird ein Strom von 5  
4 mA gemessen.

#### Beispiel 2

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 1,  
mit der Ausnahme, daß anstelle der Stahlplatte eine  
gleiche, jedoch mit einer katalytischen Nickelschicht  
versehene Stahlplatte wie beschrieben eingehängt und  
elektrisch über das Multimeter mit der Zinkanode kon-  
taktiert wurde. Es wird ein Strom von 375 mA gemes-  
sen. 15

Die gemessenen Ströme sind entsprechend dem Far-  
aday'schen Gesetz direkt proportional zum Stoffumsatz,  
nämlich Zinkauflösung und Wasserstoffentwicklung.  
Demnach ist die Auflösung von Zink in elektrischen  
Kontakt mit dem katalytischen Nickel ca. 100mal  
schneller als in elektrischem Kontakt mit Eisen. 20

#### Beispiel 3

In diesem Beispiel wird anhand der Fig. 1 und 2 ein  
Lösekorb für eine Vorlösebehälter in einer Verzink-  
ungsanlage beschrieben. 25

In einer Verzinkungsanlage werden in einem Vorlöse-  
behälter mehrere Lösekörbe 1 verwendet, um das für  
die Verzinkung notwendige Zink schneller in Lösung zu  
bringen. Dabei sind die Lösekörbe 1 Stahlkörbe, welche  
vernickelt sind. 30

Das Zink kann beispielsweise in Form von Zinkku-  
geln in die Körbe 1 gefüllt werden. 35

In das Zinklöseabteil wird ein Elektrolyt 2 über einen  
Zulauf 7 eingespeist und, abhängig vom gewählten  
Korbmaterial, mehr oder weniger intensiv umgewälzt.  
Die Anströmung 6 erfolgt hierbei von unten, damit eine  
möglichst schnelle und gleichmäßige Verteilung ge-  
währleistet ist. Die Beförderung des Elektrolyten 2 er-  
folgt über Pumpen 4, welche an verschiedenen Stellen in  
der Verzinkungsanlage angeordnet sein können. 40

Da bei der Zinkauflösung an den Korboberflächen  
reichlich Wasserstoff entsteht, ist ebenfalls eine gute  
Absaugung 3 notwendig. 45

Über einen höhenverstellbaren Überlauf 9 fließt der  
angereicherte Elektrolyt 2 in einen Filter 5, der ihn von  
größeren Partikeln (beispielsweise Anodengriß) be-  
freit. Wahlweise kann der angereicherte Elektrolyt 2  
auch über eine Filterpumpe weitergeleitet werden. 50

Indem man die Höhe des Überlaufes 9 und damit das  
Volumen, d. h. letztlich die aktive Oberfläche verändert,  
kann ohne Hebeaufwand eine Grobsteuerung der Me-  
tallauflösung erfolgen. 55

Der mit Zink angereicherte Elektrolyt 2 wird über  
einen Rücklauf 8 in ein Galvanisierungs- bzw. Zinkbad  
geleitet.

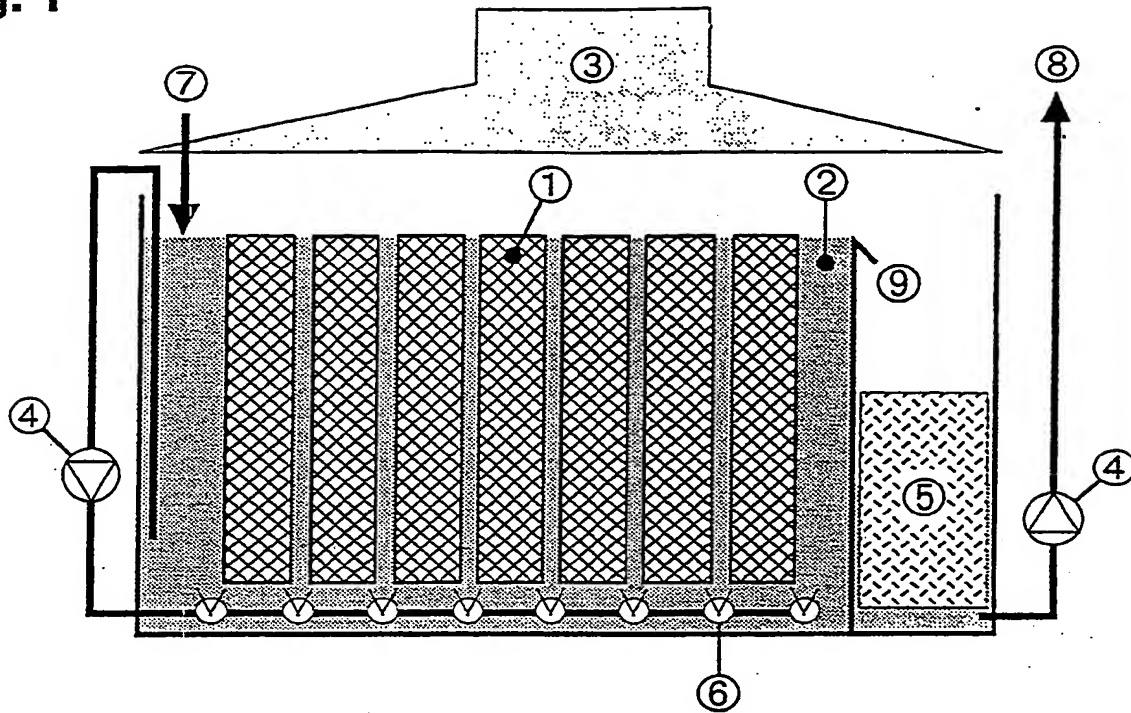
Es gibt bei gegebenem Korbmaterial und Dimensio-  
nen des Vorlösebehälters unterschiedliche Möglichkei-  
ten, die Geschwindigkeit der Metallauflösung und damit  
den Metallgehalt zu steuern. Beispielsweise läßt sich die  
Auflösegeschwindigkeit über die Badumwälzung 6 steu-  
ern. Ferner läßt sich über den höhenverstellbaren Über-  
lauf 9 die eingetauchte Metallfläche und damit die Auf-  
lösegeschwindigkeit steuern. Gegebenenfalls kann auch  
die Befüllung der Körbe 1 mit Zink zur Steuerung des  
Metallgehaltes herangezogen werden. 60  
65

#### Patentansprüche

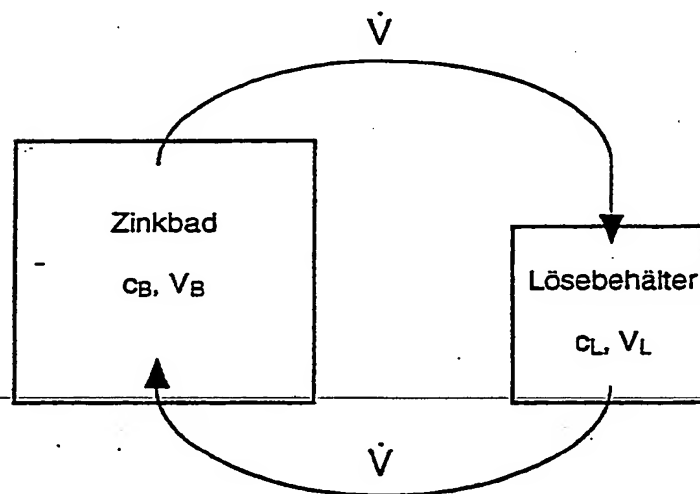
1. Vorrichtung zum Auflösen von unedlen Metallen, insbesondere Zink, dadurch gekennzeichnet, daß sie die auf zulösenden Metalle mit wenigstens einem Material in elektrisch leitenden Kontakt bringt, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cobalt und Nickel; sowie Legierungen und Verbindungen davon.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, worin die Cobalt- und Nickelverbindungen Oxide und/oder Mischoxide sind.
3. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung ein Korb ist, welcher das unedle Metall aufnimmt und aus dem Material, mit welchem das unedle Metall in Kontakt gebracht wird, gebildet oder mit diesem beschichtet ist.
4. Vorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Korb ein mit Nickel beschichteter Stahlkorb ist und das unedle Metall Zink ist.
5. Verfahren zum Auflösen von unedlen Metallen, insbesondere Zink, dadurch gekennzeichnet, daß die aufzulösenden Metalle mit wenigstens einem Material in elektrisch leitenden Kontakt gebracht werden, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cobalt und Nickel; sowie Legierungen und Verbindungen davon.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, worin die Cobalt- und Nickelverbindungen Oxide und/oder Mischoxide sind.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich das unedle Metall in einem Korb befindet, der aus dem Material, mit welchem das unedle Metall in Kontakt gebracht wird, gebildet oder mit diesem beschichtet ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Korb ein mit Nickel beschichteter Stahlkorb ist und das unedle Metall Zink ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

**Fig. 1**



**Fig. 2**



$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_B}(c_L - c_B) - \dot{c}_a$$

$$\frac{dc_L}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_L}(c_B - c_L) + \dot{c}_l$$